

# PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B01J 37/00, C07D 301/12, C04B 38/08

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/55229

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

10. Dezember 1998 (10.12,98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/03394

**A1** 

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Juni 1998 (05.06.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 23 751.7

6. Juni 1997 (06.06.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, D-67435 Neustadt (DE). WALCH, Andreas [DE/DE]; Mönchhofstrasse 32, D-69120 Heidelberg (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse ic, D-68259 Mannheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Berg-D-68259 waldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LH, MC, NH, TS, SE) LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SHAPED BODY AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: FORMKÖRPER UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

#### (57) Abstract

The invention relates to a shaped body, containing at least one porous oxidic material which can be obtained according to a method comprising the following steps: (I) adding a mixture containing a porous oxidic material or a mixture of two or more materials of the same type with a mixture containing at least one alcohol and water and (II) kneading, deforming, drying and calcinating the mixture added in step (I). The invention further relates to a method for the production of said body.

#### (57) Zusammenfassung

Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltender Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt: (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AΤ	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	ĮТ	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbckistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
Cυ	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estiand	LR	Liberia	SG	Singapur		

- 1 -

5

### Formkörper und Verfahren zu dessen Herstellung

10

15

20

Die vorliegende Erfindung betrifft einen mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper, ein Verfahren zu dessen Herstellung, sowie dessen Verwendung zur Umsetzung von organischen Verbindungen, insbesondere zur Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung. Der hierin beschriebene Formkörper weist hohe Abriebfestigkeit und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften auf.

Abriebfeste Formkörper aus katalytisch aktiven Massen werden in vielen chemischen Verfahren eingesetzt, insbesondere bei Verfahren unter Verwendung eines Festbetts. Demgemäß existiert eine immense Fülle von Literatur zu diesem Thema. Über den Einsatz von Katalysatoren auf der Basis poröser oxidischer Materialien, wie z.B. Zeolithe, und speziell bezüglich der Verformung derartiger Materialien existiert bedeutend weniger Literatur.

25

30

In der Regel wird zur Herstellung von Festkörpern die katalytisch aktive Masse, d.h. das poröse oxidische Material mit einem Bindemittel, einer organischen viskositätssteigernden Verbindung und einer Flüssigkeit zum Anteigen der Masse versetzt und in einer Misch- oder Knetvorrichtung oder einem Extruder verdichtet. Anschließend wird die daraus resultierende plastische Masse verformt, insbesondere unter Verwendung einer Strangpresse oder eines Extruders, und die resultierenden Formkörper getrocknet und calciniert.

- 2 -

Als Bindemittel werden dabei eine Reihe von anorganischen Verbindungen benutzt.

So wird gemäß der US-A 5,430,000 Titandioxid oder Titandioxidhydrat als Bindemittel verwendet. Als weitere, im Stand der Technik genannte Bindemittel sind zu nennen:

Aluminiumoxidhydrat oder andere aluminiumhaltige Bindemittel (WO 94/29408);

Gemische aus Silizium- und Aluminiumverbindungen (WO 94/13584);

Siliziumverbindungen (EP-A 0 592 050);

Tonmineralien (JP-A 03 037 156);

Alkoxysilane (EP-B 0 102 544).

Als organische viskositätssteigernde Substanzen werden in der Regel hydrophile Polymere, wie z.B. Cellulose oder Polyacrylate, verwendet.

Ferner beschreibt die Anmelderin selbst in der DE-A 196 23 611.8 einen Zeolith-Struktur, der durch Oxidationskatalysator mit verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist, sowie dessen Verwendung bei der Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid, sowie, in der DE-A 196 23 609.6 einen Oxidationskatalysator auf der Basis von Titanoder Vanadiumsilicaliten mit Zeolith-Struktur, der ebenfalls durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist und einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen, wie darin definiert, aufweist.

In allen Druckschriften gemäß des oben zitierten Standes der Technik wird bei der Herstellung der dort beschriebenen Formkörper als Flüssigkeit zum Anteigen der Masse (Anteigungsmittel) Wasser verwendet.

25

10

15

20

25

30

- 3 -

Die oben beschriebenen auf einem porösen oxidischen Material basierenden Formkörper, wie z.B. Zeolithe und insbesondere Titansilicalite, besitzen jedoch einige Nachteile.

So besitzen viele der in der obigen Literatur beschriebenen Formkörper für eine Anwendung als Katalysator im Festbett nur eine unzureichende mechanische Festigkeit.

Dies fällt insbesondere dann ins Gewicht, wenn Nebenreaktionen bestimmter Bindemittel unerwünscht sind und aus diesem Grund ganze Klassen von Bindemitteln, die einem derartigen Formkörper eine ausreichende Festigkeit verleihen könnten, z.B. aufgrund anderer negativer Eigenschaften nicht verwendet werden können. Beispielsweise können bei der Herstellung von Titansilicalit, der als Katalysator für die Epoxidation von z.B. Propylen mit Wasserstoffperoxid verwendet wird, aluminiumhaltige Bindemittel nicht verwendet werden, da es aufgrund der durch den aluminiumhaltigen Acidität Bindemittel induzierten zu vermehrter Ringöffnung Nebenproduktbildung kommt. Darüber hinaus können Titan-haltige Bindemittel zu hohen Zersetzungsraten des eingesetzten Wasserstoffperoxids führen, wenn diese Titan-haltigen Bindemittel zu nachweisbaren Titandioxidgehalten im Formkörper führen.

Ebenso unerwünscht ist es, Bindemittel zu verwenden, die einen Gehalt an Alkali- oder Erdalkalimetallen > 100 ppm besitzen. Durch Verwendung derartiger Bindemittel kann die katalytische Aktivität von z.B. Titansilicalit stark beeinträchtigt werden, da die katalytisch aktiven Ti-Zentren durch die Alkali- oder Erdalkaliionen inaktiviert werden.

Somit liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper, der eine

- 4 -

ausreichende mechanische Stabilität aufweist, um als Katalysator in einem Festbett verwendet zu werden, bereitzustellen. Bei dessen Verwendung für katalytische Reaktionen sollte die aufgrund von Nebenreaktionen des zugesetzten Bindemittels auftretenden Aktivitäts- oder Selektivitätseinbußen verglichen mit den Katalysatoren gemäß des Standes der Technik vermieden werden. Ferner wird ein Verfahren zu dessen Herstellung bereitgestellt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltender Formkörper, der nahezu oder überhaupt keine Aktivitäts- und Selektivitätseinbußen bei seiner Verwendung als Katalysator aufweist, erhalten werden kann, sofern bei dessen Herstellung eine Mischung, enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser als Anteigungsmittel verwendet werden. Nochmals verbesserte Formkörper der hier in Rede stehenden Art werden erhalten, wenn neben dem oben definierten Anteigungsmittel ein Metallsäureester oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon als Bindemittel verwendet wird.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung einen mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
- (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs,

sowie ein

10

15

20

25

30

Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörpers, das die folgenden Stufen umfaßt:

(I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung

- 5 -

enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und

(II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs.

Die erfindungsgemäße Herstellung der oben beschriebenen Formkörper ausgehend von einem porösen oxidischen Material in Pulverform beinhaltet die Bildung einer plastischen Masse, die mindestens ein poröses oxidisches Material, ein Bindemittel, eine Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, gegebenenfalls eine oder mehrere organische viskositätssteigernde Substanzen und weitere aus dem Stand der Technik bekannte Zusatzstoffe enthält.

Die durch inniges Vermischen, insbesondere Kneten der obigen Komponenten erhaltene plastische Masse wird vorzugsweise durch Strangpressen oder Extrudieren verformt und der erhaltene Formkörper wird nachfolgend getrocknet und abschließend calciniert.

15

20

25

30

Bezüglich der zur Herstellung des erfindungsgemäßen Formkörpers verwendbaren porösen oxidischen Materialien existieren keine besonderen Beschränkungen, solange es möglich ist, ausgehend von diesen Materialien einen wie hierin beschriebenen Formkörper herzustellen.

Vorzugsweise ist das poröse oxidische Material ein Zeolith, weiter bevorzugt ein Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- oder Vanadium-haltiger Zeolith und insbesondere ein Titansilicalit.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilicate mit geordneten Kanalund Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen. Der Begriff "Mikroporen", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, entspricht der Definition in "Pure Appl. Chem." 45, S. 71 ff., insbesondere S. 79

- 6 -

(1976), und bezeichnet Poren mit einem Porendurchmesser von kleiner 2 nm. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO<sub>4</sub>- und AlO<sub>4</sub>-Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W.M. Meier und D.H. Olson in "Atlas of Zeolithe Structure Types", Elsevier, 4. Auflage, London 1996.

Ferner existieren Zeolithe, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silicatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) vorhanden ist. Die Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder der EP-A 0 405 978. Außer Silizium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

In den beschriebenen Zeolithen kann das Titan desselben teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen zur Summe aus Silizium und Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen liegt in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO<sub>2</sub>-Phasen unterscheiden.

25

10

15

20

-7-

Üblicherweise stellt man die genannten Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- und Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer SiO<sub>2</sub>-Quelle, einer Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen bzw. Vanadium-Quelle, wie z.B. Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid, Zirkoniumalkoholat, Chromoxid, Nioboxid oder Eisenoxid und stickstoffhaltigen organischen Base als Templat ("Schablonen-Verbindung"), wie z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von basischen Verbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umsetzt, wobei ein kristallines Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan, bzw. das Zirkonium, Chrom, Niob, Eisen und/oder Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselndem Anteil mit 4-, 5- oder 6-facher Koordination vor. Zur Verbesserung der katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß: sich daran kann eine Behandlung Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Das so hergestellte Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, Vanadiumzeolith-Pulver wird dann, wie nachstehend beschrieben, zu einem Formkörper verarbeitet.

10

15

20

Bevorzugte Zeolithe sind Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob- oder Vanadiumzeolithe, weiter bevorzugt solche mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur BEA-, MOR-TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL-, CHA-, ERI-, RHO-, GIS-, BOG-, NON-, EMT-, HEU-, KFI-, FAU-, DDR-, MTT-, RUT-, LTL-, MAZ-,
 GME-, NES-, OFF-, SGT-, EUO-, MFS-, MCM-22- oder MFI/MEL-

25

30

Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben angegebenen Literaturstelle von Meier und Olson beschrieben. Denkbar sind für die vorliegende Erfindung weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des UDT-1, CIT-1, CIT-S, ZSM-48, MCM-48, ZSM-12, Ferrierit oder  $\beta$ -Zeolith und des Mordenits. Derartige Zeolithe sind unter anderem in der US-A 5 430 000 und der WO 94/29408 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt voll umfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

Auch bezüglich der Porenstruktur der erfindungsgemäßen Formkörper existieren keine besonderen Beschränkungen, d.h. der erfindungsgemäße Formkörper kann Mikroporen, Mesoporen, Makroporen, Mikro- und Mesoporen, Mikro- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen aufweisen, wobei die Definition der Begriffe "Mesoporen" und "Makroporen" ebenfalls derjenigen in oben erwähnter Literatur gemäß Pure Appl. Chem. entspricht und Poren mit einem Durchmesser von > 2 nm bis ca. 50 nm bzw. > ungefähr 50 nm bezeichnet.

Ferner kann es sich bei dem erfindungsgemäßen Formkörper um ein Material auf der Basis eines mesoporösen siliziumhaltigen Oxids sowie eines siliziumhaltigen Xerogels handeln.

Besonders bevorzugt sind siliziumhaltige mesoporöse Oxide, die noch Ti, V, Zr, Sn, Cr, Nb oder Fe, insbesondere Ti, V, Zr, Cr, Nb oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, enthalten.

Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für derartige Zwecke bislang eingesetzten Verbindungen. Bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide des Siliziums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans verwendet. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist

-9-

Siliziumdioxid, wobei das SiO<sub>2</sub> als Kieselsol oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungsschritt eingebracht werden kann. Ferner sind Oxide des Magnesiums und Berylliums sowie Tone, z.B. Montmorillonite, Kaoline, Bentonite, Halloysite, Dickite, Nacrite und Anauxite als Bindemittel verwendbar.

Vorzugsweise wird als Bindemittel jedoch ein Metallsäureester oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon als Bindemittel in Stufe (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens zugesetzt. Als solche sind insbesondere Orthokieselsäureester, Tetraalkoxysilane, Tetraalkoxytitanate, Trialkoxyaluminate, Tetraalkoxyzirkonate oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon zu nennen.

Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch Tetraalkoxysilane als Bindemittel verwendet. Im einzelnen zu nennen sind dabei Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan und Tetrabutoxysilan, die analogen Tetraalkoxytitan- und -zirkonium-Verbindungen sowie Trimethoxy-, Triethoxy-, Tripropoxy-, Tributoxyaluminium, wobei Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan besonders bevorzugt sind.

20

10

Der erfindungsgemäße Formkörper enthält vorzugsweise bis zu ungefähr 80 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 1 bis ungefähr 50 Gew.-% und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 30 Gew.-% Bindemittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers, wobei sich der Gehalt an Bindemittel aus der Menge des entstehenden Metalloxids ergibt.

Der vorzugsweise verwendete Metallsäureester wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß der daraus entstehende Metalloxid-Gehalt im Formkörper ungefähr 1 bis ungefähr 80 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 2 bis ungefähr 50 Gew.-% und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 30 Gew.-%, jeweils

bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers liegt.

5

10

15

20

25

30

Wie sich aus obigem bereits ergibt, können selbstverständlich auch Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Bindemittel eingesetzt werden.

Essentiell für die vorliegende Erfindung ist es, daß bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Formkörpers als Anteigungsmittel eine Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wassers verwendet wird. Dabei beträgt der Alkoholgehalt dieser Mischung im allgemeinen ungefähr 1 bis ungefähr 80 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 5 bis ungefähr 70 Gew.-% und insbesondere ungefähr 10 bis ungefähr 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Vorzugsweise entspricht der verwendete Alkohol der Alkoholkomponente des als Bindemittel vorzugsweise verwendeten Metallsäureesters, wobei es jedoch auch nicht kritisch ist, einen anderen Alkohol zu verwenden.

Bezüglich der verwendbaren Alkohole bestehen keinerlei Beschränkungen, sofern sie wassermischbar sind. Es können demnach sowohl Monoalkohole mit 1 bis 4 C-Atomen und wassermischbare mehrwertige Alkohole verwendet werden. Insbesondere werden Methanol, Ethanol, Propanol sowie n-, iso-, tert.-Butanol, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon verwendet.

Als organische viskositätssteigernde Substanz können ebenfalls alle dafür geeigneten, aus dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden. Vorzugsweise sind dies organische, insbesondere hydrophile Polymere, wie z.B. Cellulose, Stärke, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyisobuten, Polytetrahydrofuran. Diese Substanzen fördern in erster Linie die Bildung einer plastischen Masse während des Knet-, Verformungs- und Trocknungsschritts durch Verbrücken

PCT/EP98/03394

der Primärpartikel und gewährleisten darüber hinaus die mechanische Stabilität des Formkörpers beim Verformen und Trocknen. Diese Substanzen werden beim Calcinieren wieder aus dem Formkörper entfernt.

Als weitere Zusatzstoffe können Amine oder aminartige Verbindungen, wie z.B. Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkohole, sowie carbonathaltige Substanzen, wie z.B. Calciumcarbonat, zugesetzt werden. Derartige weitere Zusatzstoffe sind in EP-A 0 389 041, EP-A 0 200 260 und in WO 95/19222 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

Statt basischer Zusatzstoffe ist es auch möglich saure Zusatzstoffe zu verwenden. Diese können unter anderem eine schnellere Reaktion des Metallsäureesters mit dem porösen oxidischen Material bewirken. Bevorzugt sind organische saure Verbindungen, die sich nach dem Verformungsschritt durch Calcinieren herausbrennen lassen. Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren. Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Zusatzstoffe eingebaut werden.

15

30

Die Zugabereihenfolge der Bestandteile der das poröse oxidische Material enthaltenden Masse ist nicht kritisch. Es ist sowohl möglich, zuerst das Bindemittel zuzugeben, anschließend die organische viskositätssteigernde Substanz, ggf. den Zusatzstoff und zum Schluß die Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wassers, als auch die Reihenfolge bezüglich des Bindemittels, der organischen viskositätssteigernden Substanz und der Zusatzstoffe zu vertauschen.

Nach der Zugabe des Bindemittels zum pulverförmigen porösen Oxid, dem gegebenenfalls die organische viskositätssteigernde Substanz bereits zugegeben worden ist, wird die in der Regel noch pulverförmige Masse 10 bis 180

10

20

25

30

Minuten im Kneter oder Extruder homogenisiert. Dabei wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 10 °C bis zum Siedepunkt des Anteigungsmittel und Normaldruck oder leichtem überathmosphärischem Druck gearbeitet. Danach erfolgt die Zugabe der restlichen Bestandteile, und das so erhaltene Gemisch wird solange geknetet, bis eine verstrangbare oder extrudierfähige, plastische Masse entstanden ist.

Prinzipiell können für die Knetung und die Verformung alle herkömmlichen Knet- und Verformungsvorrichtungen bzw. Verfahren, wie sie zahlreich aus dem Stand der Technik bekannt sind und für die Herstellung von z.B. Katalysator-Formkörpern allgemein verwendet werden.

Wie bereits angedeutet, sind jedoch Verfahren bevorzugt, bei denen die Verformung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise ungefähr 1 bis ungefähr 10 mm, insbesondere ungefähr 2 bis ungefähr 5 mm, erfolgt. Derartige Extrusionsvorrichtungen werden beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 2, S. 295 ff., 1972 beschrieben. Neben der Verwendung eines Extruders wird ebenfalls vorzugsweise eine Strangpresse zur Verformung verwendet.

Nach Beendigung des Strangpressens oder Extrudierens werden die erhaltenen Formkörper bei im allgemeinen ungefähr 30 °C bis 140 °C (1 bis 20 h, Normaldruck) getrocknet und bei ungefähr 400 °C bis ungefähr 800 °C (3 bis 10 h, Normaldruck) calciniert.

Selbstverständlich können die erhaltenen Stränge bzw. Extrudate zerkleinert werden. Sie werden dabei vorzugsweise zu einem Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm zerkleinert.

Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Formkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit ungefähr 0,1 mm Mindestpartikeldurchmesser.

Die erfindungsgemäßen bzw. nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper besitzen - verglichen mit entsprechenden Formkörpern des Standes der Technik - eine verbesserte mechanische Stabilität bei gleichzeitigem Erhalt der Aktivität und Selektivität.

10

15

Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können zur katalytischen Umwandlung organischer Moleküle eingesetzt werden. Umsetzungen dieser Art sind beispielsweise Oxidationen, die Epoxidation von Olefinen wie z.B. die Herstellung von Propylenoxid aus Propylen und  $H_2O_2$ , die Hydroxylierung von Aromaten, wie z.B. Hydrochinon aus Phenol und  $H_2O_2$ , die Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Aldehyden und Säuren, Isomerisierungsreaktionen, wie z.B. die Umwandlung von Epoxiden zu Aldehyden, sowie weitere in der Literatur mit derartigen Formkörpern, insbesondere Zeolith-Katalysatoren beschriebenen Umsetzungen, wie sie beispielsweise in W. Hölderich, "Zeolites: Catalysts for the Synthesis of Organic Compounds", Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal., 49, Amsterdam (1989), S. 69 bis 93, und insbesondere für mögliche Oxidationsreaktionen von B. Notari in Stud. Surf. Sci. Catal., 37 (1987), S. 413 bis 425, beschrieben sind.

25

30

Dabei eignen sich die vorstehend ausführlich diskutierten Zeolithe insbesondere für die Epoxidation von Olefinen, vorzugsweise solchen mit 2 bis 8 C-Atomen, weiter bevorzugt Ethylen, Propylen oder Buten, und insbesondere Propen zu den entsprechenden Olefinoxiden. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere die Verwendung des hierin

- 14 -

beschriebenen Formkörpers zur Herstellung von Propylenoxid ausgehend von Propylen und Wasserstoffperoxid.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung in ihrer allgemeinsten Ausgestaltungsform die Verwendung einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser als Anteigungsmittel, vorzugsweise in Kombination mit einem Metallsäureester als Bindemittel zur Herstellung verformbarer Gemische, die mindestens ein poröses oxidisches Material enthalten.

10

#### BEISPIELE

#### Beispiel 1

In einem Vierhalskolben (4 l Inhalt) wurden 910 g Tetraethylorthosilicat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Anschließend versetzte man mit 1600 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90 °C bis 100 °C wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 900 g) abdestilliert. Man füllte mit 3 l Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

Mit einer Heizrate von 3 °C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175 °C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110 °C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage: 298 g).

- 15 -

Anschließend wurde unter Luft bei 550 °C in 5 Stunden das im Zeolithen verbliebene Templat abgebrannt. (Calcinierungsverlust: 14 Gew.-%).

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1.5~ Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100~ ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes  $SiO_2~$  betrug 97~%. Die Kristallite hatten eine Größe von 0.05~ bis 0.25~  $\mu m~$  und das Produkt zeigte im IR eine typische Bande bei ca. 960~ cm<sup>-1</sup>.

10

#### Beispiel 2

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 48 g Tetramethoxysilan 2 h lang im Kneter vermischt. Anschließend wurden 6 g Walocel (Methylcellulose) zugegeben. Zum Anteigen gab man nun 77 ml einer Wasser-Methanol-Mischung mit einem Methanolgehalt von 25 Gew.-% zu. Die erhaltene Masse wurde weitere 2 h im Kneter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Die so erhaltenen Formkörper wurden auf ihre Seitendruckfestigkeit geprüft. Die Seitendruckfestigkeit betrug 4,11 kg. 10 g der so erhaltenen Formkörper wurden zu Splitt (Partikelgröße 1 - 2 mm) verarbeitet und als Katalysator A in der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid verwendet.

25

#### Vergleichsbeispiel 1

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 48 g

Tetramethoxysilan 2 h lang im Kneter vermischt. Anschließend wurden 6 g

- 16 -

Walocel (Methylcellulose) zugegeben. Zum Anteigen gab man nun 80 ml Wasser zu. Die erhaltene Masse wurde weitere 2 h im Kneter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Die so erhaltenen Formkörper wurden auf ihre Seitendruckfestigkeit geprüft. Die Seitendruckfestigkeit betrug 3,59 kg. 10 g der so erhaltenen Formkörper wurden zu Splitt (Partikelgröße 1 - 2 mm) verarbeitet und als Katalysator B in der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid verwendet.

10

#### Beispiel 3

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden trocken mit 6 g Walocel (Methylcellulose) gemischt und mit 48 g Tetraethoxysilan 30 min im Kneter vermischt. Zum Anteigen gab man nun 75 ml einer Wasser-Ethanol-Mischung mit einem Ethanolgehalt von 50 Gew-% zu. Die so erhaltene Masse wurde 1 h lang im Kneter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die so erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Die so erhaltenen Formkörper wurden auf ihre Seitendruckfestigkeit geprüft. Die Seitendruckfestigkeit betrug 3,08 kg. 10 g der so erhaltenen Formkörper wurden zu Splitt (Partikelgröße 1 - 2 mm) verarbeitet und als Katalysator C in der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid verwendet.

25

30

#### Vergleichsbeispiel\_2

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 48 g Tetraethoxysilan 2 h im Kneter vermischt. Anschließend wurden 6 g Walocel

- 17 -

(Methylcellulose) zugegeben. Zum Anteigen gab man nun 79 ml Wasser zu. Die so erhaltene Masse wurde 1 h lang im Kneter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Die so erhaltenen Formkörper wurden auf ihre Seitendruckfestigkeit geprüft. Die Seitendruckfestigkeit betrug 1,92 kg. 10 g der so erhaltenen Formkörper wurde zu Splitt (Partikelgröße 1 - 2 mm) verarbeitet und als Katalysator D in der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid verwendet.

10

15

20

#### Vergleichsbeispiel 3

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 6 g Walocel (Methylcellulose), 30 g Kieselsol (Ludox AS-40) und 85 ml Wasser 2 h im Kneter verdichtet. Die so erhaltene Masse wurde dann in einer Strangpresse zu

2 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Die so erhaltenen Formkörper wurden auf ihre Seitendruckfestigkeit geprüft. Die Seitendruckfestigkeit betrug 0,89 kg. 10 g der so erhaltenen Formkörper wurden zu Splitt (Partikelgröße 1 - 2 mm) verarbeitet und als Katalysator E in der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid verwendet.

25

30

#### Beispiele 4 bis 8

In einen Stahlautoklaven mit Korbeinsatz und Begasungsrührer wurden jeweils soviel Gramm an Katalysator A bis E eingebaut, daß die Masse an eingebautem Titansilicalit 0,5 g betrug. Der Autoklav wurde mit 100 g

Methanol befüllt, verschlossen und auf seine Dichtigkeit überprüft. Anschließend wurde er auf 40 °C temperiert und 11 g flüssiges Propen in den Autoklaven dosiert. Nun wurden mittels einer HPLC-Pumpe 9,0 g einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung (Gehalt an Wasserstoffperoxid in der Lösung Gew.-%) in den Autoklaven gepumpt und Wasserstoffperoxidreste in den Zuleitungen anschließend mit 16 ml Methanol in den Autoklaven gespült. Der Anfangsgehalt der Reaktionslösung an Wasserstoffperoxid betrug 2,5 Gew-%. Nach 2 h Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der flüssige Austrag wurde cerimetrisch auf Wasserstoffperoxid untersucht. Die Analyse und die Bestimmung des Gehalts an Propylenoxid erfolgte gaschromatographisch.

Katalysator	Gehalt an Propylenoxid (Gew%)	Restgehalt an Wasserstoffperoxid (Gew%)
A	1,42	0,99
B (Vergleich)	1,19	1,12
С	1,28	1,10
D (Vergleich)	1,15	1,20
E (Vergleich)	1,49	0,98

20

15

10

Aus den Beispielen ist ersichtlich, daß durch die erfindungsgemäße Verwendung von Metallsäureestern als Bindemittel und Wasser-Alkoholmischungen als Anteigungsmittel eine erhöhte Seitendruckfestigkeit bei gleichzeitigem Erhalt der Selektivität und Aktivität erhalten werden kann.

- 19 -

#### Patentansprüche

1. Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltender Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

10

5

- (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
- (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs.
  - Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörpers, das die folgenden Stufen umfaßt:

20

30

- (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
- 25 (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs.
  - 3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Gemisch in Stufe (I) zusätzlich mit einem Metallsäureester oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon versetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Metallsäureester ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einer Orthokieselsäureester, einem Tetraalkoxysilan, einem Tetraalkoxytitanat, einem Trialkoxyaluminat, einem Tetraalkoxyzirkonat und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

5

20

25

- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei das Gemisch in Stufe (I) zusätzlich mit einem organischen hydrophilen Polymer oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon versetzt wird.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei der Alkohol in der Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser mit dem Alkohol im Metallsäureester übereinstimmt.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei das in der Stufe
   (I) erhaltene Gemisch durch Strangpressen oder Extrudieren verformt wird.
  - 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, wobei das poröse oxidische Material ein Zeolith, vorzugsweise ein Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- oder Vanadium-haltiger Zeolith, ein mesoporöses siliziumhaltiges Oxid oder ein siliziumhaltiges Xerogel, und insbesondere ein Titansilicalit ist.
  - Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, wobei der ein poröses oxidisches Material enthaltende Formkörper Mikroporen, Mesoporen, Makroporen, Mikro- und Mesoporen, Mikro- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen aufweist.
- 10. Verwendung des Formkörpers gemäß Anspruch 1 oder eines Formkörpers hergestellt durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis

5

10

15

- 21 -

9 oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon zur Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung, zur Hydroxylierung von aromatischen organischen Verbindungen, oder zur Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Ketonen, Aldehyden und Säuren.

- Verwendung des Formkörpers gemäß Anspruch 1 oder eines Formkörpers, hergestellt durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 9 zur Epoxidation eines Olefins, vorzugsweise zur Herstellung von Propylenoxid ausgehend von Propylen und Wasserstoffperoxid.
- 12. Verwendung einer Mischung, enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser als Anteigungsmittel, vorzugsweise in Kombination mit einem Metallsäureester als Bindemittel, zur Herstellung eines verformbaren Gemischs, das mindestens ein poröses oxidisches Material enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PCT/EP 98/03394

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER B01J37/00 C07D301/12 C04B38/0	8	
According to	o International Patent Classification(IPC) or to both national classificat	ion and IPC	
	SEARCHED	iorrand ir C	
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification B01J C07D C04B	n symbols)	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that su	ch documents are included in the fields sea	rched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.
х	US 4 162 285 A (TANABASHI ISAO) 24 July 1979	•	1,2,5,7, 8
Α	see claims 1,7		9-12
X A	EP 0 072 390 A (DEGUSSA) 23 Febru see claim 1	ary 1983	1,2,7,8 9-12
Α	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3 November 1993 see abstract; claim 6		1,2,9-12
А	EP 0 102 544 A (BASF AG) 14 March cited in the application see examples 1-5	1984	1-12
А	EP 0 639 404 A (MITSUBISHI RAYON 22 February 1995 see abstract	CO)	1,2
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	n annex.
	ategories of cited documents :	"T" later document published after the inter	
consid "E" earlier	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international	cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the o	eory underlying the
"L" docume which	filing date  Cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  Cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone involve an inventive step when the cannot be considered to involve an inventive step when the		
other	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but	document is combined with one or more ments, such combination being obvior in the art.	ore other such docu-
later than the priority date claimed "%" document member of the same patent family  Date of the actual completion of theinternational search  Date of mailing of the international search report			
	October 1998	15/10/1998	ion report
ļ	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Faria, C	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interna al Application No PCT/EP 98/03394

Patent document cited in search repor	t	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4162285	Α	24-07-1979	JP	1349155 C	28-11-1986
			JР	52150407 A	14-12-1977
			JP	60034510 B	09-08-1985
			CA	1063324 A	02-10-1979
			DE	2725722 A	15-12-1977
			FR	2354302 A	06-01-1978
			GB	1527566 A	04-10-1978
			SE	425903 B	22-11-1982
			SE	7706718 A	11-12-1977
EP 0072390	Α	23-02-1983	DE	3132674 A	17-03-1983
			JP	1005803 B	01-02-1989
			JP	1522504 C	12-10-1989
			JP	58036970 A	04-03-1983
			US	4482642 A	13-11-1984
EP 0568336	Α	03-11-1993	us Us	5262550 A	16-11-1993
			AT	12 <b>9</b> 708 T	15-11-1995
			DE	69300720 D	07-12-1995
			DE	69300720 T	11-04-1996
			ES	2079236 T	01-01-1996
			JP	6009592 A	18-01-1994
EP 0102544	Α	14-03-1984	DE	3231498 A	01-03-1984
			DE	3376801 A	07-07-1988
EP 0639404	Α	22-02-1995	JP	5309273 A	22-11-1993
			US	5550095 A	27-08-1996
			WO	9323161 A	25-11-1993

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna Junales Aktenzeichen PCT/EP 98/03394

A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B01J37/00 C07D301/12 C04B38/08	3	
Nach der in	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und derIPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymboli B01J C07D C04B	e )	·
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na		
	THOMAS HAVE BUILDING TO THE COLOR OF THE PARTY OF THE PAR	and got successful the control of	
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		i
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
x	US 4 162 285 A (TANABASHI ISAO) 24. Juli 1979		1,2,5,7, 8
A	siehe Ansprüche 1,7		9-12
X A	EP 0 072 390 A (DEGUSSA) 23. Febr siehe Anspruch 1	uar 1983	1,2,7,8 9-12
A	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3. November 1993 siehe Zusammenfassung; Anspruch 6	}	1,2,9-12
A	EP 0 102 544 A (BASF AG) 14. März in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele 1-5	1984	1–12
A	EP 0 639 404 A (MITSUBISHI RAYON 22. Februar 1995 siehe Zusammenfassung	CO)	1,2
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
° Besonder "A" Veröffe aber r "E" älteres Anme "L" Veröffe schein ander soll oc ausge "O" Veröffe eine	entlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen idedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ernen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie stührt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlichten zu Betrieberd hetze	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden itung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf chtet werden itung; die beanspruchte Erfindung sit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts
	7. Oktober 1998	15/10/1998	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäischee Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bedlensteter Faria, C	

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna. ales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03394

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 416	S 4162285 A		24-07-1979	JP JP JP CA DE FR GB SE SE	1349155 C 52150407 A 60034510 B 1063324 A 2725722 A 2354302 A 1527566 A 425903 B 7706718 A	28-11-1986 14-12-1977 09-08-1985 02-10-1979 15-12-1977 06-01-1978 04-10-1978 22-11-1982 11-12-1977
EP 007	2390	Α	23-02-1983	DE JP JP JP US	3132674 A 1005803 B 1522504 C 58036970 A 4482642 A	17-03-1983 01-02-1989 12-10-1989 04-03-1983 13-11-1984
EP 056	8336	Α	03-11-1993	US AT DE DE ES JP	5262550 A 129708 T 69300720 D 69300720 T 2079236 T 6009592 A	16-11-1993 15-11-1995 07-12-1995 11-04-1996 01-01-1996 18-01-1994
EP 010	)2544	Α	14-03-1984	DE DE	3231498 A 3376801 A	01-03-1984 07-07-1988
EP 063	39404	Α	22-02-1995	JP US WO	5309273 A 5550095 A 9323161 A	22-11-1993 27-08-1996 25-11-1993